



1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05112424 A

(43) Date of publication of application: 07.05.1993

(51) Int. Cl. A61K 7/00
A61K 7/42, C08L 83/06

(21) Application number: 03274009
(22) Date of filing: 22.10.1991

(71) Applicant: KAO CORP
(72) Inventor: SHIOYA YASUSHI
SUZUKI YUJI
TAKEUCHI MASARU
YOSHINO KOJI

(54) COSMETIC

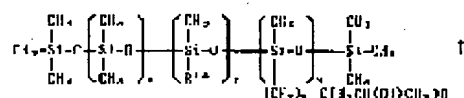
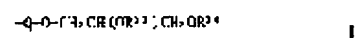
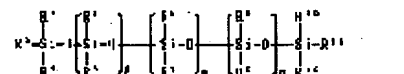
(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain cosmetics capable of forming stable gel and being excellent in water resistance, oil resistance, use feeling and stability with the lapse of time.

CONSTITUTION: The objective cosmetics obtained by blending (A) a gelling agent, e.g. 12-hydroxystearic acid or a higher fatty acid ester with (B) an alkyl glycerin ether-modified silicone of formula I (at least one of R^1 to R^{12} is formula II (Q is 3-20C divalent hydrocarbon group, provided that at least one is H) and others are 1-30C hydrocarbon groups or $X-R^{16}$ (X is divalent hydrocarbon group containing an ether bond and/or ester bond; R^{16} is 1-30C hydrocarbon group); (l), (m) and (n) are 0-2000; when (l)+(m)+(n) is 0, at least one of R^1 to R^3 and R^{10} to R^{12} is formula II), preferably a compound of formula III [R^1A is 8-24C alkyl; (u) is 3-100; (w) is 2-50; (v) is 1/(2w to 6w)] and (C) a silicone oil at a weight

ratio of the components A of 0.5-20 and B of 0.3-6 and C of 50-99.2.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-112424

(43)公開日 平成5年(1993)5月7日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| A 6 1 K 7/00 | J | 8615-4C | | |
| 7/42 | | 7252-4C | | |
| C 0 8 L 83/06 | L R Y | 8319-4J | | |

審査請求 未請求 請求項の数1(全15頁)

(21)出願番号 特願平3-274009

(22)出願日 平成3年(1991)10月22日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 塩屋 靖

千葉県千葉市朝日ヶ丘1-3 花王検見川寮234

(72)発明者 鈴木 裕二

千葉県佐倉市中志津3-28 花王社宅1-102

(72)発明者 竹内 賢

栃木県芳賀郡市貝町市塙4594 花王城見寮D-104

(74)代理人 弁理士 有賀 三幸 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化粧料

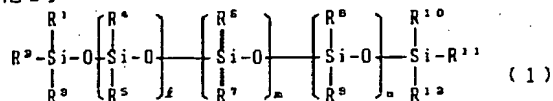
(57)【要約】

【構成】 下記の成分(A)、(B)及び(C)

(A) 油ゲル化剤

(B) 次の一般式(1)

【化1】



で表わされるアルキルグリセリルエーテル変性シリコーン

(C) シリコーン油

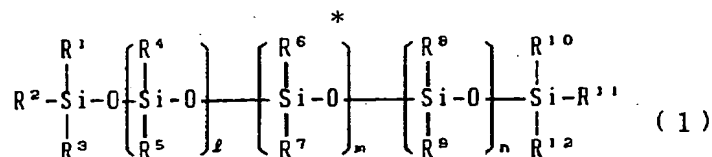
を含有する化粧料。

【効果】 べとつきがなく、さっぱりした感触を与え、しかも、安定である。

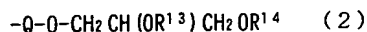
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分(A)、(B)及び(C)

(A) 油ゲル化剤



【式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ のうち、少なくとも1つは次式
(2)



【式中、Qは炭素数3～20の二価炭化水素基を示し、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基を示し、そのうち少なくとも一方は水素原子である。）で表わされる基であり、残りが炭素数1～30の直鎖、分岐鎖もしくは環状の炭化水素基又は次式
(3)



【式中、Xはエーテル結合及び／又はエステル結合を含む二価炭化水素基を、 R^{15} は炭素数1～30の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基を示す。）で表わされる基であり、l、m及びnは0以上2000以下の数を示し、 $l+m+n=0$ のとき $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{12}$ のうち、少なくとも1つは基(2)を示す。ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ のうち1つが、Qがトリメチレンで R^{13} 及び R^{14} が共に水素原子である基(2)であり、かつ残り全てがメチル基である場合を除く。）で表わされるアルキルグリセリルエーテル変性シリコン

(C) シリコン油を含有する化粧料。

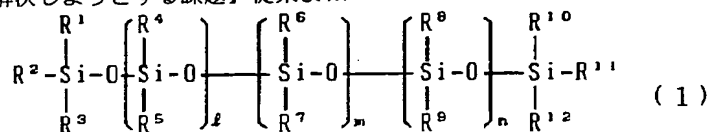
【発明の詳細な説明】

【0001】

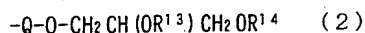
【産業上の利用分野】本発明は、べとつきがなく、さっぱりとした感触を与え、しかも安定である化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来よ※



【0007】【式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ のうち、少なくとも1つは次式(2)



【式中、Qは炭素数3～20の二価炭化水素基を示し、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基を示し、そのうち少なくとも一方は水素原子である。）で表わされる基であり、残りが炭素数1～30の直鎖、分岐鎖もしくは環状の炭化水素基又は次式
(3)

* (B) 次の一般式(1)

【化1】

※り用いられている油性のゲル状化粧料は、皮膚表面に油膜を形成し水分蒸散を防止し、撥水性に優れ、化粧くずれが少ないという特徴を有する。しかしながら、油性ゲル状化粧料は、その油性成分により、塗布したときの油性感やべたつき感が強いという問題点を有している。一方、シリコン油は滑沢性、撥水性に優れた油性基剤として知られ、さっぱりした感触を与え、また耐油性も向上させる。しかしながら、油分としてシリコン油を用いると均一にゲル化することが困難であり、更に生成したゲルも安定性に欠け、シリコン油のしみ出し等が生じてしまうという欠点があった。

【0003】従って、本発明の目的はシリコン油の持つ、耐油・耐水性及び優れた感触という特徴を生かしながら、安定性に優れたゲル状化粧料を得ることにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる実状に鑑み、シリコン油を含み、安定なゲル状化粧料を開発すべく鋭意研究を行った結果、油ゲル化剤及びシリコン油に、特定の有機変性シリコンを配合した組成物が安定なゲルを形成し、耐水性、耐油性、使用感及び経時安定性に優れることを見出し本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は下記の成分(A)、(B)及び(C)

(A) 油ゲル化剤

(B) 次の一般式(1)

【0006】

【化2】

-X-R¹⁵ (3)

【式中、Xはエーテル結合及び／又はエステル結合を含む二価炭化水素基を、 R^{15} は炭素数1～30の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基を示す。）で表わされる基であり、l、m及びnは0以上2000以下の数を示し、 $l+m+n=0$ のとき $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{12}$ のうち、少なくとも1つは基(2)を示す。ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ のうち1つが、Qがトリメチレンで R^{13} 及び R^{14} が共に水素原子である基(2)であり、かつ残り全てがメチル

3

基である場合を除く。)で表わされるアルキルグリセリルエーテル変性シリコーン

(C) シリコーン油

を含有する化粧料を提供するものである。

【0008】本発明で用いる(A)成分の油ゲル化剤は、一般の油ゲル化剤であればいずれも用いることができる。具体的には、12-ヒドロキシステアリン酸；デキストリンとパルミチン酸、ステアリン酸等との高級脂肪酸エステル；ジセチルリン酸アルミニウム、ジセチルリン酸カルシウム等のジアルキルリン酸多価金属塩（特公平1-41122号）、ジアルキルリン酸ポリアルミニウム塩（特開平1-193278号）；ラウロイルグルタミン酸ジブチルアミド（味の素（株）製、GP-1）；ステアリン酸アルミニウム等の金属石鹸等が例示される。油ゲル化剤は1種でも2種以上を用いてもよく、配合量は0.5～20重量%（以下、単に「%」で示す）とすることが好ましい。この範囲外であると安定なゲルを得られないことがあり、好ましくない。

【0009】本発明で用いられる(B)成分のアルキルグリセリルエーテル変性シリコーンは、前記式(1)で示されるものであるが、式中、Qで示される炭素数3～20の二価炭化水素基としては、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ウンデカメチレン、ドデカメチレン、テトラデカメチレン、ヘキサデカメチレン、オクタデカメチレン等の直鎖アルキレン基；プロピレン、2-メチルトリメチレン、2-メチルテトラメチレン、2-メチルペンタメチレン、3-メチルペンタメチレン等の分岐鎖アルキレン基等が挙げられる。R¹³又はR¹⁴で示される炭素数1～5の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、イソプロピル、sec-ブチル、t

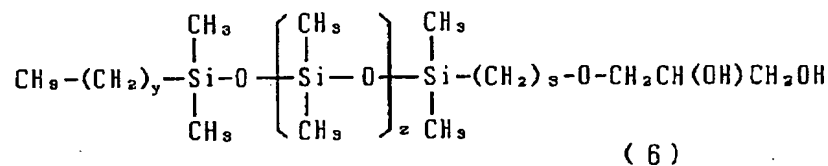
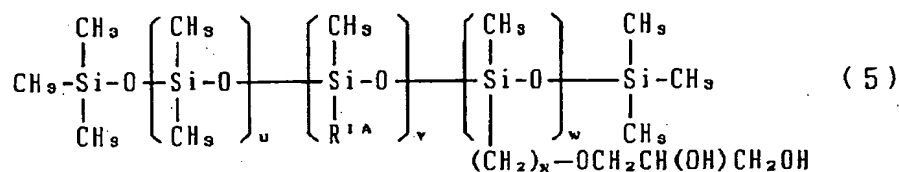
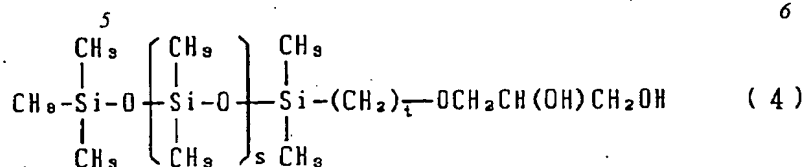
4

tert-ブチル、ネオペンチル、シクロペンチル等の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基等が挙げられる。またXで示されるエーテル結合及び／又はエステル結合を含む二価炭化水素基としては $-(CH_2)_r-(OC_2H_4)_p-(OC_3H_6)_q-O-$ （ここでp及びqは0以上50以下の数、rは3以上20以下の整数）、 $-(CH_2)_r-O-CO-$ 、 $-(CH_2)_r-COO-$ 等が挙げられる。更に炭素数1～30の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドエイコシル、テトラエイコシル、ヘキサエイコシル、オクタエイコシル、トリアコンチル等の直鎖アルキル基；イソプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、1-ヘプチルデシル等の分岐鎖アルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、アビエチル、コレステリル等の環状アルキル基などが挙げられる。そして、l、m及びnは、原料となるオルガノハイドロジェンポリシロキサンへの入手のしやすさ、製造時の操作性などの点から0以上2000以下の範囲とすることが好ましい。

【0010】上記アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン(1)のうち、R¹～R¹²のうちの少なくとも1つが基(2)におけるQが炭素数3～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、残りが炭素数1～30の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である化合物が好ましい。また、本発明化粧料において、(C)成分のシリコーン油含量の少ないものを配合する場合の成分(B)としては、次の式(4)、(5)又は(6)で示される化合物が好ましく、更に皮膚に対する刺激性を考慮すると式(5)で示される化合物が特に好ましい。

【0011】

【化3】



【0012】〔式中、 R^{1A} は炭素数8～24の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、 s は0～3、 t は8～24、 u は3～100、 w は2～50、 v は1/2 w ～6 w 、 x は8～18、 y は8～18、 z は0～1を示す。〕

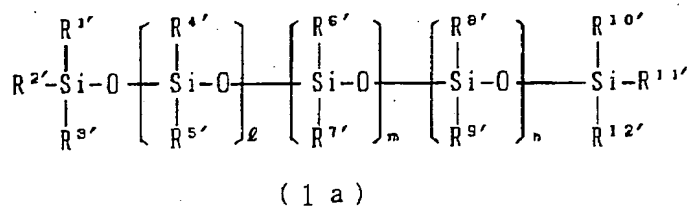
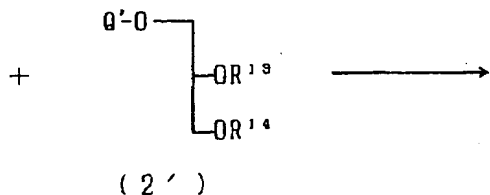
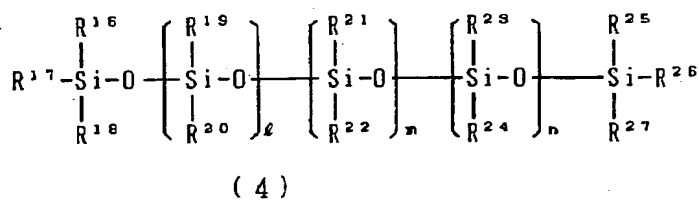
なお、これらのアルキルグリセリルエーテル変性シリコン(1)は一種又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0013】アルキルグリセリルエーテル変性シリコン(1)は、例えば次の反応式に従って製造することができる。

(イ) 基(3)を有さないアルキルグリセリルエーテル変性シリコン(1a)の製法

【0014】

〔化4〕



【0015】〔式中、 $R^{16} \sim R^{27}$ は少なくとも1つが水素原子であり、残りが炭素数1～30の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基であり、 l 、 m 及び n は0以上2000以下の数を示す。 Q' は少なくとも1個の二重結合を有する炭素数3～20の炭化水素基を示し、 R^{13} 及び R^{14} は前記と同じ意味を有する。 $R^{1'}$ ～ $R^{12'}$ のうち、少なくとも1つは基(2)であり、残りが炭素数1～30の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基である。ただし、 $R^{1'}$ ～ $R^{12'}$ のうち1つが、 Q がトリメチレンで R^{13} 及び R^{14} が共に水素原子である基(2)であり、*10

*かつ残り全てがメチル基である場合を除く。〕

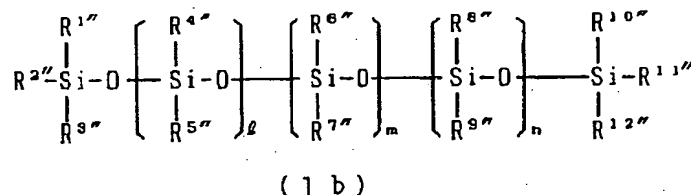
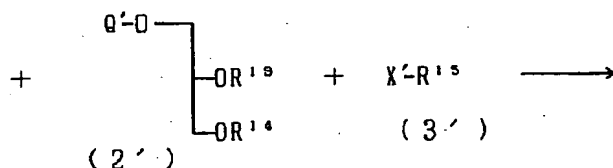
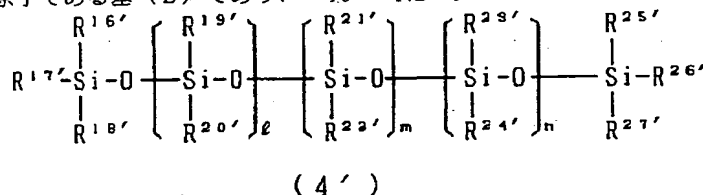
【0016】すなわち、少なくとも1個のケイ素-水素結合を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(4)に、アルケニルグリセリルエーテル(2')を反応させることにより、基(3)を有さないアルキルグリセリルエーテル変性シリコン(1a)が得られる。

(ロ)基(3)を有するアルキルグリセリルエーテル変性シリコン(1b)の製法

【0017】

【化5】



【0018】〔式中、 $R^{16'} \sim R^{27'}$ は少なくとも2つが水素原子であり、残りが炭素数1～30の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基であり、 l 、 m 及び n は前記と同じ意味を示す。 Q' 、 R^{13} 及び R^{14} は前記と同じ意味を示す。 X' は少なくとも1個に二重結合を有し、かつエーテル結合及び/又はエステル結合を含む炭化水素基を、 R^{15} は前記と同じ意味を示す。 $R^{1''}$ ～ $R^{12''}$ のうち、少なくとも1つは基(2)であり、残りのうち少なくとも1つは基(3)であり、残りが炭素数1～30の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基である。〕

【0019】すなわち、少なくとも2個のケイ素-水素結合を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(4')に、アルケニルグリセリルエーテル(2')及び化合物(3')を反応させることにより、基(3)を有するアルキルグリセリルエーテル変性シリコン(1b)が得られる。ここで、化合物(2')と化合物

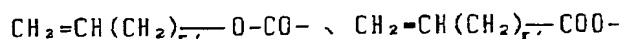
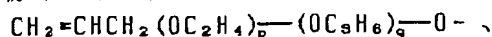
(3')は、どちらを先に化合物(4')に反応させても、また同時に化合物(4')に反応させてもよい。

【0020】原料であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン(4)又は(4')は、分子中に少なくとも1個〔(4)〕又は少なくとも2個〔(4')〕のケイ素-水素結合を有することが必須とされるほかは、粘度、分子構造等に特に制限はなく、公知の種々のものを使用することができるが、原料の入手のしやすさ、製造時の操作性などの点から l 、 m 及び n が0以上2000以下のものが好ましい。

【0021】化合物(2')としては、一般式(2')において Q' が ω -アルケニル基であるものが好ましい。また、化合物(3')としては、一般式(3')において X' が

【0022】

【化6】



9

【0023】(r' は1以上18以下の整数を示し、p 及びqは前記と同じ)等であるものが好ましい。

【0024】前記(イ)及び(ロ)の反応は、触媒の存在下に行われ、触媒としては一般にヒドロシリル化に用いられるもの、例えば遊離ラジカル開始剤；光開始剤；ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金等の金属錯体化合物；これらをシリカゲル又はアルミナに担持させたものなどが挙げられる。これらのうち、特に塩化白金酸、speier試薬(塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液)等が好ましい。触媒の使用量はオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(4)又は(4')とアルケニルグリセリルエーテル(2')及び/又は化合物(3')との反応を促進するのに充分な量であればよく、特に限定されないが、使用されるオレフィン1mol に対して 10^{-6} ~ 10^{-1} mol の範囲が好ましい。

【0025】本反応においては反応溶媒の使用は必須ではないが、必要に応じて適当な溶媒中で反応を行ってもよい。反応溶媒としては、反応を阻害しないものであれば特に限定されず、例えばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール系溶媒などが挙げられる。アルコール系溶媒を使用する場合には、Si-Hと-OHとの間における脱水素反応を防止ないし抑制するために、酢酸カリウム等のpH調整剤(特開昭57-149290号公報)を用いるのが好ましい。

【0026】本反応に使用されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン(4)又は(4')に対するアルケニルグリセリルエーテル(2')及び/又は化合物

(3')の割合は、得られるアルキルグリセリルエーテル変性シリコン(1)が分子中に少なくとも1個以上のケイ素結合グリセリル基(2)を有するに充分な量のアルケニルグリセリルエーテル(2')があれば、その他の割合は任意でよいが、得られる化合物(1)を用いて炭素系の油剤を乳化する場合は、基(2)と基(3)の合計ユニット数が、残存するジメチルシロキサンユニット数と同じ割合か又はそれ以上の範囲とし、シリコン系の油剤を乳化する場合は、基(2)と基(3)の合計ユニット数が、残存するジメチルシロキサンユニット数の1/5以下の範囲とするのが好ましい。ヒドロシリル化は、0℃~20.0℃で進行するが、反応速度や生成物の着色などを考え、0~100℃で行うのが好ましい。また、反応時間は0.5~24時間程度とするのが好ましい。

【0027】本発明において、成分(B)は安定化剤として作用するものであり、本発明化粧料中に0.1~20%、特に0.3~6%配合するのが好ましい。0.1%未満

10

では本発明の化粧料を安定化させることはできず、また20%を超えると系全体の粘度が著しく高くなり、使用時ののびが悪く、油性感、べたつき感を与えるので化粧料として好ましくない。

【0028】本発明で用いる(C)成分のシリコン油としては、特に限定はなく、従来より化粧料に用いられているものであれば、いずれも用いることができる。具体的にはジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等が例示される。シリコン油は1種でも2種以上を混合して用いてもよく、配合量は50~99.2%とすることが好ましい。この量が50%未満であると、感触が悪くなることがあり、好ましくない。

【0029】本発明の化粧料には、上記必須成分の他、目的に応じて、本発明の効果を損なわない範囲において、ポリエーテル変性シリコン、一般化粧料用油剤、保湿剤、細胞間脂質(セラミド等)、紫外線吸収剤、キレート類、pH調整剤、防腐剤、増粘剤、色素、香料、薬効成分等を適宜配合することができる。

【0030】本発明化粧料は、前記成分を常法に従って混合、攪拌することにより製造され、外観均一なゲル状とすることができる。また、これに水相となる成分を添加することにより安定なW/O乳化化粧料とすることができる。更に、このゲル又は乳化物に粉体を好ましくは10~40%、より好ましくは15~30%配合することにより乳液状又はクリーム状ファンデーションとすることができる。粉体としては、一般に化粧料に用いられる粉体、例えばタルク、マイカ、カオリン、セリサイト等の体質顔料；酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、群青等の無機顔料；チタンマイカ系パール顔料；及び青色404号、赤色202号、黄色401号等の有機顔料を挙げることができる。本発明においては、上記粉体の1種又は2種以上が任意に選ばれて用いられる。

【0031】

【発明の効果】本発明の化粧料は、シリコン油を含みながらも安定なゲルを形成しているため、油性感がなく、さっぱりとした感触を与え、経時安定性に優れるものである。

【0032】

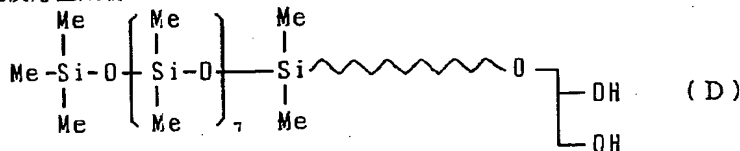
【実施例】以下、製造例及び実施例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。製造例1~10において、本発明に用いる(B)成分たるアルキルグリセリルエーテル変性シリコンを製造した。

【0033】製造例1

冷却管及び磁気攪拌子を備えた100ml 2口フラスコにノナデカメチルノナシロキサン20g(30mmol)、10-ウンデセニルグリセリルエーテル9.5g(39mmol)、酢酸カリウムの10%エタノール溶液0.77g(0.7

11

8mmol) 及びイソプロピルアルコール18.5gを仕込み、塩化白金酸の2%イソプロピルアルコール溶液0.20g (7.7×10^{-3} mmol) を加え、加熱し昇温した。内容物の温度を40℃に保ち3.5時間攪拌した。溶媒留去後、得られた反応生成物をヘキサンに溶解し、濾過を行い溶媒を留去したのち、得られた反応生成物をシリカゲルカラ*



*ムにかけて精製し、無色透明オイル21.7g (収率80%)を得た。得られた生成物は、IR及びNMRスペクトルにより、ノナデカメチルノナシロキサニルウンデシルグリセリルエーテル(D)であることを確認した。

【0034】

【化7】

【0035】

 $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3 中、 CHCl_3 基準 (7.28ppm))

| | | |
|------------|-----------|-------------------------------------|
| 0.00, 0.18 | (m, 57H) | Si-CH ₃ |
| 0.48-0.64 | (m, 2H) | Si-CH ₂ |
| 1.20-1.42 | (br, 16H) | -CH ₂ - |
| 1.50-1.68 | (m, 2H) | CH ₂ -CH ₂ -O |
| 3.40-3.58 | (m, 4H) | CH ₂ -O |
| 3.78-3.96 | (m, 1H) | CH-OH |
| 3.58-3.78 | (m, 2H) | CH ₂ -OH |
| 2.67-2.72 | (d, 1H) | CH-OH |
| 2.21-2.35 | (dd, 1H) | CH ₂ -OH |

 $^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3 中、 CHCl_3 基準 (77.2ppm))0.39, 1.26, 1.34, 1.37, 1.98 Si-CH₃

※18.5

23.4, 26.3, 29.6, 29.7,

29.8, 29.9

64.5

70.7

72.1

72.7

 $^{29}\text{Si-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3 中、TMS 基準 (0ppm))

7.28, 7.60

-21.4, -21.7, -21.9,

-22.0, -22.1

Si-CH₂--CH₂-CH₂-OH

CH-OH

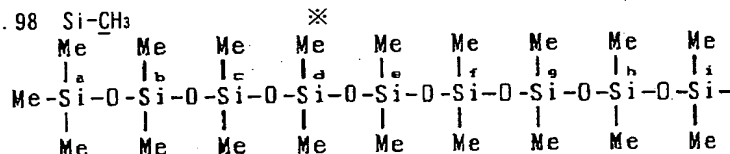
CH₂-CH₂-OCH-CH₂-O

a, i

b, c, d, e, f, g, h

【0036】

【化8】



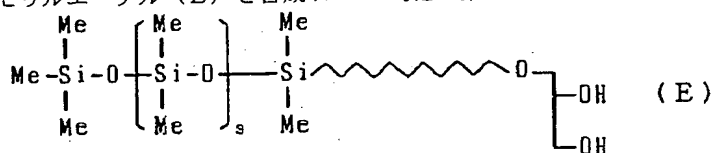
【0037】製造例2

製造例1と同様の方法により、ウンデカメチルペンタシロキサニルウンデシルグリセリルエーテル(E)を合成★

★した(収率48%)。

【0038】

【化9】

【0039】IR (液膜, cm^{-1})

3406 (-OH)

2962, 2926, 2860 (C-H)

1260 (Si-Me)

1035, 801 (Si-O-Si)

 $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3 中、 CHCl_3 基準 (7.28ppm))-0.02-0.18 (m, 33H) Si-CH₃0.46-0.63 (m, 2H) Si-CH₂-1.17-1.42 (br, 16H) -CH₂-1.48-1.70 (m, 2H) CH₂-CH₂-O3.38-3.59 (m, 4H) CH₂-O

3.77-3.97 (m, 1H) CH-OH

3.59-3.77 (m, 2H) CH₂-OH

2.83-2.98 (br, 1H) CH-OH

2.46-2.64 (br, 1H) CH₂-OH $^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3 中、 CHCl_3 基準 (77.2ppm))

]

0.37, 1.94, 1.24,

1.32, 1.35

18.5

50 23.4, 26.3, 29.58,

Si-CH₃Si-CH₂-

13

29.66, 29.77, 29.84,

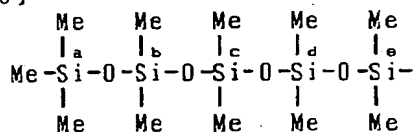
33.6 $-\text{CH}_2-$ 64.4 CH_2-OH 70.7 $\text{CH}-\text{OH}$ 72.0 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ 72.7 $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}$ ^{29}Si -NMR (δ ppm, CDCl_3 中、TMS 基準 (0ppm))

7.28, 7.61 a, e

-21.4, -21.7, -22.2 b, c, d

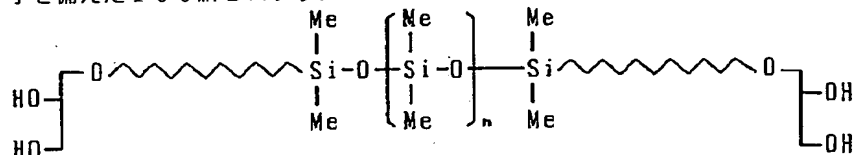
[0040]

[化10]



[0041] 製造例3

冷却管及び磁気攪拌子を備えた100ml 2口フラスコ *

 $\bar{n}=20$

(F)

[0043] IR (液膜, cm^{-1})

2964, 2928, 2860 (C-H)

1262 (Si-Me)

1100, 1026, 802 (Si-O-Si)

 ^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3 中、 CHCl_3 基準 (7.28ppm))0.00 (br, 約132H) Si-CH₃0.57 (t, 4H) Si-CH₂-1.39 (br, 32H) -CH₂-1.47-1.70 (m, 4H) CH₂-CH₂-O2.22 (br, 2H) -CH₂-OH

2.62 (br, 2H) -CH-OH

3.30-3.59 (m, 8H) CH₂-O3.59-3.80 (m, 4H) CH₂-OH

3.80-3.96 (m, 2H) CH-OH

 ^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3 中、 CHCl_3 基準 (77.2ppm))0.39, 1.23, 1.36 Si-CH₃18.5 Si-CH₂-

23.4, 26.3, 29.6,

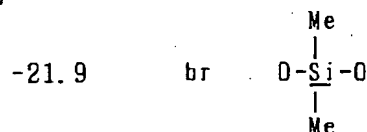
29.8, 33.7 -CH₂-64.7 -CH₂-OH

70.6 -CH-OH

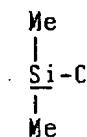
72.0 -CH₂-CH₂-O72.7 -CH-CH₂-O ^{29}Si -NMR (δ ppm, CDCl_3 中、TMS 基準 (0ppm))

[0044]

[化12]



7.59

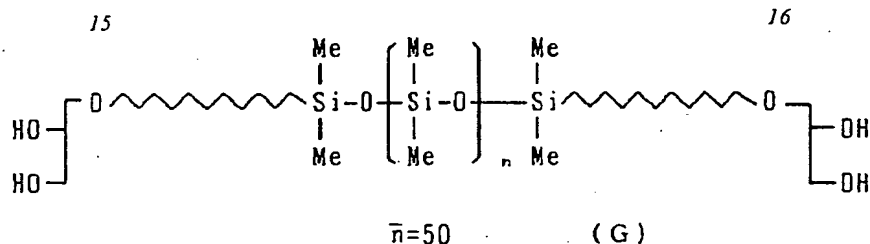


[0045] 製造例4

製造例3と同様の方法により α , ω -ビス [11-(2, 3-ジヒドロキシプロポキシ) ウンデシル] ジメチルポリシロキサン (平均鎖長50) (G) を合成した (収率95.3%)。

[0046]

[化13]



【0047】IR (液膜, cm^{-1}) 3420 (-OH)

2968, 2932 (C-H)

1264 (Si-Me)

1094, 1020, 866, 802 (Si-O-Si)

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3 中, CHCl_3 基準 (7.28 ppm))

0.08 (br, 約312H) Si-CH₃

0.57 (t, 4H) Si-CH₂

1.30 (br, 32H) -CH₂-

1.48-1.80 (m, 4H) CH₂-CH-O

2.20 (br, 2H) CH₂-OH

2.63 (br, 2H) CH-OH

3.38-3.60 (m, 8H) CH₂-O

3.60-3.81 (m, 4H) CH₂-OH

3.81-3.97 (m, 2H) CH-OH

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3 中, CHCl_3 基準 (77.2 ppm))

0.38, 1.22, 1.36, 1.96 Si-CH₃

18.5 Si-CH₂

23.4, 26.3, 29.6,

29.8, 33.7 -CH₂-

64.7 CH₂-OH

70.8 CH-OH

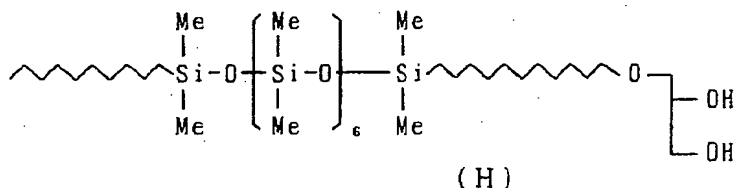
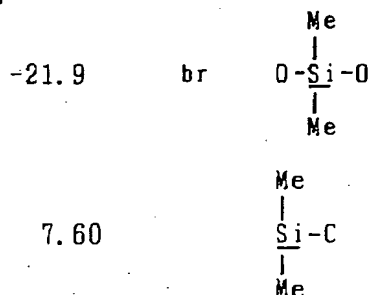
72.1 CH₂-CH₂-O

72.7 CH₂-O

$^{29}\text{Si-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3 中, TMS 基準 (0 ppm))

【0048】

【化14】



【0049】製造例5

(1) 冷却管及び磁気攪拌子を備えた50ml 2口フラスコに α , ω -ジヒドロヘキサデカメチルオクタシロキサン32.8g (56.6mmol)及び1-デセン4.0g (28.5mmol)を仕込み、これに塩化白金酸 3.0mg (5.8×10^{-3} mmol)を加え、水浴下6時間攪拌した。蒸留により無色透明液体11.0g (bp 160°C/0.005Torr) (収率54%)を得た。得られた生成物はIR及びNMRスペクトルにより1-デシル-15-ヒドロヘキサデカメチルオクタシロキサンであることを確認した。

(2) 冷却管及び磁気攪拌子を備えた50ml 2口フラスコに、(G)で合成した1-デシル-15-ヒドロヘキサデカメチルオクタシロキサン10g (13.9mmol)、10-ウンデセニルグリセリルエーテル 4.4g (18.0mmol)、酢酸カリウムの10%エタノール溶液0.35g (0.36mmol)及びイソプロピルアルコール10gを仕込み、これに塩化白金酸の2%イソプロピルアルコール溶液 0.093g (3.6×10^{-3} mmol)を加え加熱し昇温した。内容物の温度を40°Cに保ち、40°Cで3時間攪拌した。溶媒除去後、反応生成物をシリカゲルカラムにかけて精製し、無色透明オイル11.8g (収率88%)を得た。得られた精製物はIR及びNMRスペクトルにより15-デシルヘキサデカメチルオクタシロキサニルウンデシルグリセリルエーテル(H)であることが確認された。

【0050】

【化15】

17

【0051】IR (液膜, cm^{-1}) 3400 (-OH)
 2964, 2928, 2860 (C-H)
 1262 (Si-Me)
 1096, 1026, 840, 804 (Si-O-Si)
 ^1H -NMR [δ ppm, CDCl_3 中, CHCl_3 基準 (7.28ppm)]
 -0.02-0.10 (m, 48H) Si-CH₃
 0.50 (t, 4H) Si-CH₂-
 0.87 (t, 3H) -CH₃
 1.24 (br, 32H) -CH₂-
 1.47-1.66 (m, 2H) CH₂-CH₂-O
 2.32 (t, 1H) CH₂-OH
 2.71 (d, 1H) CH-OH
 3.36-3.57 (m, 4H) -CH₂-O
 3.57-3.73 (m, 2H) -CH₂-OH
 3.73-3.90 (m, 1H) CH-OH
 ^{13}C -NMR [δ ppm, CDCl_3 中, CHCl_3 基準 (77.2ppm)]

18

*0.38, 1.25, 1.35
 1.43
 1.85
 22.9, 23.4, 26.3,
 29.5, 29.6, 29.7,
 29.8, 29.9, 32.1,
 33.6
 64.5
 70.7
 72.1
 72.7

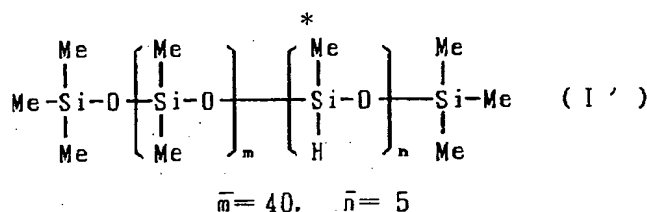
Si-CH₃
 -CH₃
 Si-CH₂
 -CH₂-
 CH₂ OH
 CHOH
 CH₂ CH₂ O
 CHCH₂ O

【0052】製造例6

冷却管及び磁気攪拌子を備えた100ml2口フラスコに式(I')

【0053】

【化16】

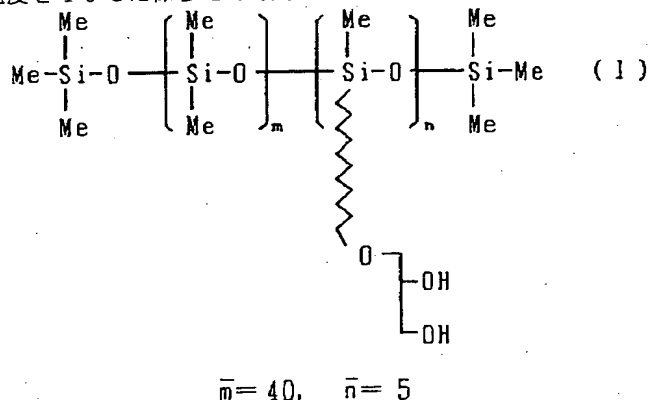


【0054】で示されるオルガノハイドロジェンシロキサン15g (4.4mmol)、10-ウンデセニルグリセリルエーテル8.1g (3.3mmol)、酢酸カリウムの10%エタノール溶液0.65g (0.66mmol)及びイソプロピルアルコール50gを仕込み、これに塩化白金酸の2%イソプロピルアルコール溶液0.17g (6.6×10^{-3} mmol)を加え、加熱し昇温した。内容物の温度を40℃に保ち2.5時間※30

※攪拌した。溶媒を留去し活性炭処理を行ったのち、減圧蒸留により、未反応の10-ウンデセニルグリセリルエーテルを留去し褐色粘稠物を得た。得られた生成物はIR及びNMRスペクトルにより下記の式で示される化合物(I)であることが確認された。

【0055】

【化17】



【0056】IR (液膜, cm^{-1}) 3400 (-OH)
 2968, 2932, 2860 (C-H)
 1262 (Si-Me)
 1096, 1022, 844 (Si-O-Si)
 ^1H -NMR [δ ppm, CDCl_3 中, CHCl_3 基準 (7.28ppm)]
 0.01 (s, 約273H) Si-CH₃
 0.38-0.58 (m, 10H) Si-CH₂-

1.10-1.41 (br, 80H) -CH₂-
 1.44-1.86 (m, 10H) CH₂-CH₂-O
 3.30-3.55 (m, 20H) CH₂-O
 3.55-3.77 (m, 10H) CH₂-OH
 3.77-3.90 (m, 5H) CH-OH

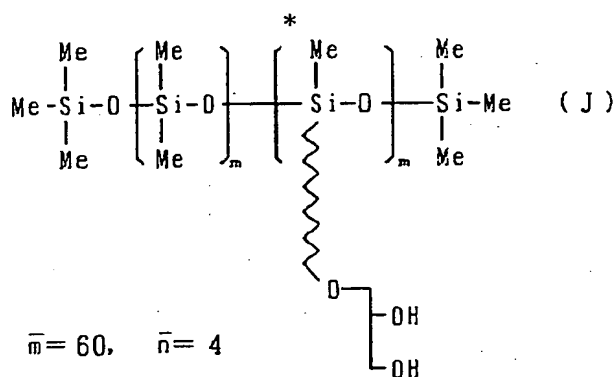
【0057】製造例7

50 製造例6と同様の方法により下記の式で示される化合物

(J) を合成した (収率 97%)。

[0058]

* [化18]

[0059] IR (液膜, cm^{-1})

3420 (-OH)

※2.43-2.68 (br, 4H) CH-OH

2968, 2932, 2860 (C-H)

3.38-3.50 (m, 16H) CH₂-O

1264 (Si-Me)

3.50-3.70 (m, 8H) CH₂-OH

1096, 1026, 802 (Si-O-Si)

3.70-3.86 (m, 4H) CH-OH

¹H-NMR [δ ppm, CDCl_3 中, CHCl_3 基準 (7.28ppm)]

[0060] 製造例 8

0.00 (s, 約390H) Si-CH₃

製造例 6 と同様の方法により下記の式で示される化合物

0.35-0.50 (m, 8H) Si-CH₂

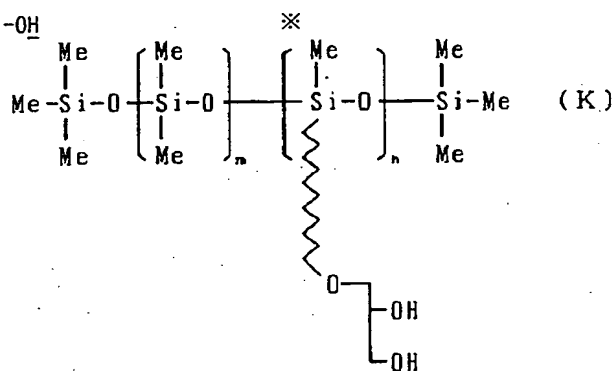
20 (K) を合成した (収率 99%)。

1.08-1.39 (br, 64H) -CH₂-

[0061]

1.39-1.62 (br, 8H) CH₂-CH₂-O

[化19]

1.96-2.29 (br, 4H) CH₂-OH[0062] IR (液膜, cm^{-1})

3424 (-OH)

2.40-2.78 (br, 4H) CH-OH

2964, 2928, 2860 (C-H)

3.26-3.53 (m, 16H) CH₂-O

1262 (Si-Me)

3.53-3.70 (m, 8H) CH₂-OH

1090, 1034, 864, 798 (Si-O-Si)

3.70-3.88 (m, 4H) CH-OH

¹H-NMR [δ ppm, CDCl_3 中, CHCl_3 基準 (7.28ppm)]

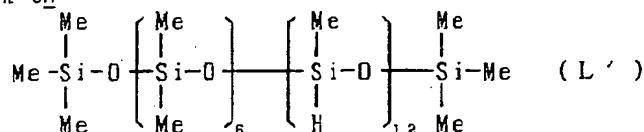
40 [0063] 製造例 9

0.00 (s, 約510H) Si-CH₃冷却管及び磁気攪拌子を備えた100mlフラスコに式
(L')0.34-0.55 (m, 8H) Si-CH₂

[0064]

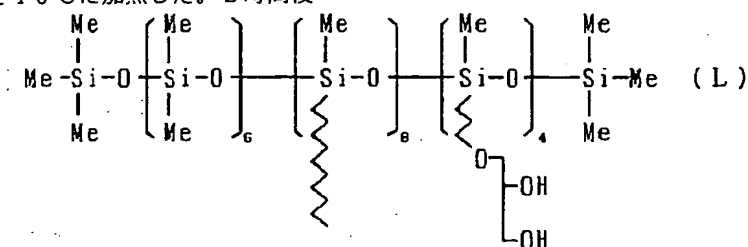
1.02-1.38 (br, 64H) -CH₂-

[化20]

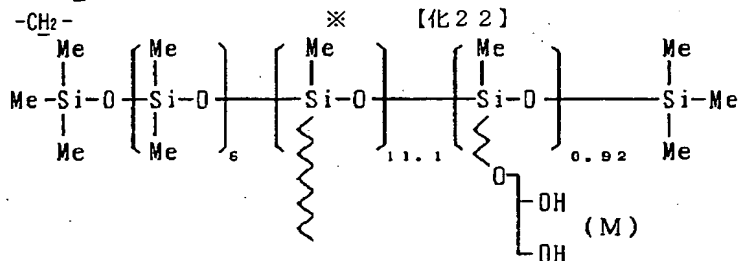
1.38-1.66 (br, 8H) CH₂-CH₂-O1.98-2.40 (br, 4H) CH₂-OH

21

【0065】で示されるオルガノハイドロジェンシロキサン10g (7.5mmol)、デセン 8.4g (60.2mmol)を仕込み、これに塩化白金酸の2%イソプロピルアルコール溶液 8.3×10^{-3} mmolを加え、40℃に加熱した。2時間後イソプロピルアルコール20g、アリルグリセリルエーテル 4.6g (35mmol)、酢酸カリウムの10%エタノール溶液0.44g及び塩化白金酸の2%イソプロピルアルコール溶液0.12mlを加え40℃に加熱した。2時間後*



【0067】IR (液膜, cm^{-1}) 3400 (-OH)
 2965, 2925, 2860 (C-H)
 805, 850, 1260 (Si-Me)
 1090, 1030 (Si-O-Si)
 $^1\text{H-NMR}$ [δ ppm, CDCl_3 中, CHCl_3 基準 (7.28ppm)]
 0.06-0.11 (bs, 90H) Si-CH₃
 0.51 (m, 24H) Si-CH₂-CH₂-
 1.90 (t, 24H) -CH₂CH₃
 1.28 (br, 136H) -CH₂-



【0070】IR (液膜, cm^{-1}) 3425 (-OH)
 2970, 2930, 2865 (O-H)
 805, 845, 1260 (Si-Me)
 1095, 1025 (Si-O-Si)
 $^1\text{H-NMR}$ [δ ppm, CDCl_3 中, CHCl_3 基準 (7.28ppm)]
 0.06-0.12 (bs, 90H) Si-CH₃
 0.50 (m, 24H) Si-CH₂-CH₂-
 0.90 (t, 33.2H) -CH₂CH₃
 1.28 (br, 179.1H) -CH₂-
 1.62-1.67 (br, 1.8H) -OH
 3.45-3.88 (m, 6.5H) -CH₂-O-, -CH-O-
 【0071】実施例1

22

*イソプロピルアルコールを留去し、活性炭処理を行った後、未反応のアリルグリセリルエーテルを減圧留去すると無色粘稠物22gが得られた。得られた生成物は、IR及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより、下式(L)で示される化合物であることが確認された。

【0066】

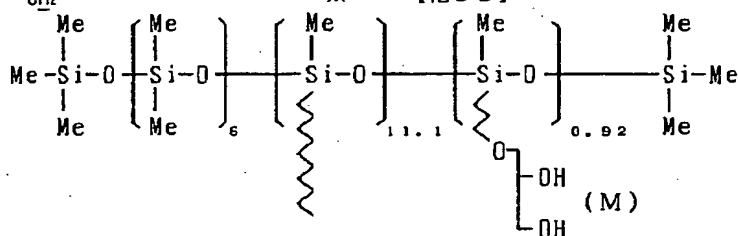
【化21】

※1.64-1.68 (br, 8H) -OH
 3.44-3.87 (m, 28H) -CH₂-O-, -CH-O-
 20 【0068】製造例10

デセン11.7g (83mmol)、アリルグリセリルエーテル 1.1g (8.3mmol)を用いた以外は製造例9と同様な方法で反応を行い、下式(M)で示される化合物23gを得た。

【0069】

【化22】



製造例1~10で製造した(B)成分の夫々(E、F、G、I、J、K、M)を含む表1に示す成分を加温し、溶解せしめ、サンプルビンに流し込み、これを冷却し、ゲル状化粧料を得た。これを下記評価基準により判定した。結果を表1に示す。

40 評価基準

○: 均一に固化

△: 増粘するが不安定

×: 完全分離

【0072】

【表1】

| | 本 発 明 品 | | | | | | | | 比 較 品 | | | |
|----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン | 2.0 (J) | 2.0 (I) | 2.0 (L) | 4.0 (K) | 4.0 (F) | 4.0 (M) | 2.0 (G) | 4.0 (E) | | | | |
| ポリエーテル変性シリコーン* | | | | | | | | | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| ジメチルポリシロキサン(6cs) | 96.0 | | 96.0 | 94.0 | | 94.0 | 96.0 | | 94.0 | | 94.0 | |
| オクタメチルシクロテトラシロキサン | | 96.0 | | | 94.0 | | | 92.0 | | 94.0 | | 92.0 |
| 12-ヒドロキシステアリン酸 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | | | 2.0 | 2.0 | | |
| ジアルキルホスフェートCa塩 | | | | | | | 2.0 | 4.0 | | | 2.0 | 4.0 |
| 判 定 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | × | × |

*信越シリコーン(株)製 X-22-4023

【0073】表1より、一般油のゲル化剤のみを用いてゲル化した場合均一に固化できないことが判り、これに

40

【0074】実施例2

表2に示す各成分を用い、実施例1と同様な製法により

化粧料を得た。これら化粧料の夫々のシリコーン油の分離を製造1ヶ月後に調べた。結果を表2に示す。

【0075】

【表2】

| 成 分 | 本 発 明 品 | | | | 比 較 品 | | | |
|--------------------------|----------|----------|----------|----------|-------|----|----|----|
| | 9 | 10 | 11 | 12 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 12-ヒドロキシステアリン酸 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン | 1 (J) | 1 (H) | 1 (D) | 1 (E) | | | | |
| ポリエーテル変性シリコーン* | | | | | 1 | 1 | | |
| ジメチルポリシロキサン (6cs) | 97 | | 97 | | 97 | | 98 | |
| オクタメチルシクロテトラシロキサン | | 97 | | 97 | | 97 | | 98 |
| 安定性 (分離なし:○) (分離あり:×) | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × |

*信越シリコーン(株)製 X-22-4023

【0076】表2より、本発明品はシリコーン油のしみ出しがなく、安定であることが判り、アルキルグリセリルエーテル変性シリコーンを用いない比較品はいずれも*20

*シリコーン油が分離し、しみ出していることが判った。

【0077】実施例3 日焼け防止ゲル

(%)

- (1) アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン (J)
- (2) 12-ヒドロキシステアリン酸
- (3) デカメチルシクロペンタシロキサン
- (4) メチルフェニルポリシロキサン
- (5) p-ジメチルアミノ安息香酸イソオクチル
- (6) 香料

4

3

86

5

2

適量

製法：(1)～(5)の成分を加温し、均一に溶解した後徐冷する。この中に(6)香料をディスパーにて均一混合し、日焼け防止ゲルを得た。このものは、安定で使用感に優れるものであった。なお、(1)の化合物(J)に変えて、製造例で調製した化合物D～I及びK※

※～Mの夫々を用いた他は、上記と同様に日焼け防止ゲルを調製したところ、同様に安定で使用感に優れるものが得られた。

【0078】実施例4 サンスクリーンクリーム

(%)

- (1) アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン (L)
- (2) 12-ヒドロキシステアリン酸
- (3) デカメチルシクロペンタシロキサン
- (4) ジメチルポリシロキサン (6cs)
- (5) メトキシケイ皮酸オクチル
- (6) 酸化チタン
- (7) 香料

4

3

65

20

3

5

適量

製法：(1)～(5)の成分を加温し、均一に溶解した後徐冷する。この中に(6)及び(7)をディスパーにて均一混合し、サンスクリーンクリームを得た。このものは、安定で使用感に優れるものであった。なお、(1)の化合物(L)に変えて、製造例で調製した化合物D～K及びMの夫々を用いた他は、上記と同様にサンスクリーンクリームを調製したところ、同様に安定で使用感に優れるものが得られた。

【0079】実施例5 軟膏

(%)

- (1) アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン (K)
- (2) ジセチルリン酸Ca塩
- (3) オクタメチルシクロテトラシロキサン
- (4) ジメチルポリシロキサン (6cs)

4

4

60

27

27

(5) スクワラン

(6) 薬剤 (亜鉛華)

製法: (1) ~ (5) の成分を加温し、均一に溶解した後徐冷する。この中に (6) をディスパーにて均一混合し、軟膏を得た。このものは、安定で使用感に優れるものであった。なお、(1) の化合物 (K) に変えて、製*

(1) アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン (M)

(2) 12-ヒドロキシステアリン酸

(3) オクタメチルシクロテトラシロキサン

(4) ジメチルポリシロキサン (6 cs)

(5) アミノ変性シリコーンオイル

製法: (1) ~ (5) の成分を加温し、均一に溶解した後徐冷し、つや出しクリームを得た。このものは、安定で使用感に優れるものであった。なお、(1) の化合物 (M) に変えて、製造例で調製した化合物 D ~ L の夫々

28

5

適量

* 造例で調製した化合物 D ~ J 及び L ~ M の夫々を用いた他は、上記と同様に軟膏を調製したところ、同様に安定で使用感に優れるものが得られた。

【0080】実施例 6 つや出しクリーム

(%)

4

4

47

10

35

を用いた他は、上記と同様につや出しクリームを調製したところ、同様に安定で使用感に優れるものが得られた。

フロントページの続き

(72) 発明者 吉野 浩二

栃木県宇都宮市今泉町557